

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 845 456 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.06.1998 Patentblatt 1998/23

(51) Int. Cl.⁶: C07C 227/42

(21) Anmeldenummer: 97119147.3

(22) Anmeldetag: 03.11.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.11.1996 DE 19649681

(71) Anmelder:

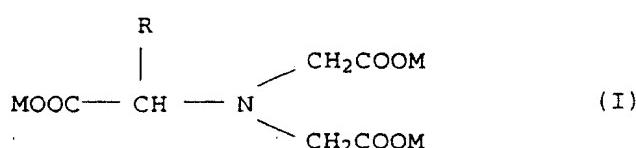
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Schönherr, Michael, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
- Rauls, Matthias, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
- Ascherl, Hermann
67246 Dirmstein (DE)
- Letzelter, Thomas
76855 Annweiler (DE)
- Baumann, Dieter
67227 Frankenthal (DE)
- Potthoff-Karl, Birgit, Dr.
67061 Ludwigshafen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten mit hinreichend geringer Hygroskopizität**

(57) Herstellung eines kristallinen Feststoffes, welcher für eine Verarbeitung und Anwendung eine hinreichend geringe Hygroskopizität aufweist und im wesentlichen aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten der allgemeinen Formel (I):



in der

R die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen hat, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

besteht, indem man den Wassergehalt der die Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate enthaltenden Ausgangsmasse auf einen Wert von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, einstellt und anschließend eine Kristallisation herbeiführt.

EP 0 845 456 A2

Beschreibung

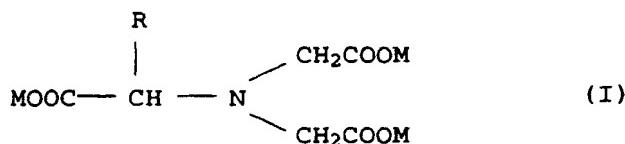
Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen, wie sie beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, werden üblicherweise in wässriger Lösung synthetisiert. Für bestimmte Anwendungsfälle werden sie in fester Form benötigt.

Übliche Verfahren zur Herstellung von Feststoffen aus Lösungen sind insbesondere Kristallisierungs- und Sprühtrocknungsverfahren. Bekannt ist, daß kristalliner Feststoff, wie er beispielsweise bei Verdampfungs- oder Kühlkristallisierungsverfahren anfällt, Kristallwasser enthalten kann und unter Umgebungsbedingungen meist weniger hygroskopisch und lagerstabiler als amorpher Feststoff ist. Durch Sprühtrocknungsverfahren (z.B. im Sprühturm oder im Sprühwirbelbett) dagegen wird der Feststoff amorph erhalten. In dieser Form ist der Feststoff oft stark hygroskopisch und bei offener Lagerung unter Umgebungsbedingungen verliert er innerhalb kurzer Zeit die Rieselfähigkeit. Deshalb werden in der Literatur Maßnahmen beschrieben, um die Lagerstabilität von Sprühpulver zu erhöhen, z.B. die Kompaktierung oder Nachbehandlung von Buildern für Waschmittel mit Benzoesäure in der US-A 3 932 316.

Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate als Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen in verschiedensten technischen Anwendungsgebieten sind aus der WO-A 94/29421 bekannt. Diese Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, z.B. α -Alanin-N,N-diessigsäure in Form des Trinatriumsalzes, kristallieren stark gehemmt, so daß übliche Kristallisierungsverfahren nicht möglich oder nicht wirtschaftlich sind. Die Nachbehandlung von amorphem Sprühpulver dieser Verbindungen mit Additiven, z.B. Benzoesäure gemäß der US-A 3 932 316, ist für einige Anwendungen nicht erwünscht und kann auch nur in begrenztem Umfang die Lagerstabilität verbessern. Die Stabilität eines kristallinen Feststoffes wird nicht erreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen praktisch nichthygroskopischen, stabilen, kristallinen Feststoff aus im wesentlichen Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten bereitzustellen, der weitgehend frei von Additiven ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, welcher für eine Verarbeitung und Anwendung eine hinreichend geringe Hygroskopizität aufweist und im wesentlichen aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I

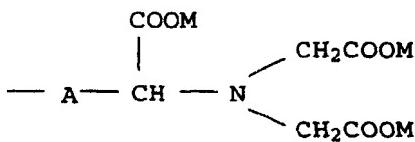


in der

35 R für C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Formylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxyat-Gruppierungen der Formel



in der A¹ und A² unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Phenyl oder C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 4 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkyl, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Ring mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzanelliert sein kann, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne und heterocyclischen Ringe noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



EP 0 845 456 A2

steht, wobei A eine C₁- bis C₁₂-Alkylen-Brücke oder eine chemische Bindung bezeichnet, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

5 besteht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Wassergehalt der die Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I enthaltenden Ausgangsmasse auf einen Wert von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, einstellt und anschließend eine Kristallisation herbeiführt.

Als nichthygrokopisch bzw. hinreichend gering hygrokopisch wird hier ein Feststoff bezeichnet, der bei der offenen Lagerung unter normalen Umgebungsbedingungen, z.B. 25°C und einer relativen Luftfeuchte von 76 %, über einen 10 Zeitraum von mindestens einer Woche seine Konsistenz als rieselfähiges Pulver oder Granulat bewahrt.

Der erfindungsgemäß hergestellte kristalline Feststoff besteht im wesentlichen aus den Verbindungen I, d.h. geringe Mengen von Ausgangs- und/oder Nebenprodukten aus der Herstellung der Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I können mit zugegen sein. Übliche Reinheiten für die Verbindungen I liegen, je nach angewandtem Syntheseverfahren, bei 70 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere bei 80 bis 99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt.

15 Der Einstellung des Wassergehaltes der Ausgangsmasse kommt eine besondere Bedeutung für die erfindungsgemäß Herstellung des kristallinen Feststoffes zu. Der Wassergehalt ist so zu wählen, daß sich die Kristallisation, gegebenenfalls unter Einbindung von Kristallwasser, optimal ausbilden kann. Er liegt vorzugsweise bei 15 bis 25 Gew.-%, insbesondere bei 18 bis 22 Gew.-%, wobei dieser Wert durch Karl-Fischer-Titration bestimmt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die zur Kristallisation verwendete Ausgangsmasse dadurch erzeugt, 20 daß man eine entsprechende wäßrige Lösung der Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I durch Abdestillation von Wasser ("Eindampfung") auf den erforderlichen Wassergehalt einstellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die zur Kristallisation verwendete Ausgangsmasse mit dem erforderlichen Wassergehalt durch Mischen einer entsprechenden wäßrigen Lösung der Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I mit entwässerten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I im geeigneten Verhältnis erzeugt.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die zur Kristallisation verwendete Ausgangsmasse mit dem erforderlichen Wassergehalt durch Mischung von entwässerten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I mit Wasser im geeigneten Verhältnis erzeugt.

Beim Einsatz von entwässerten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I sind diese in der Regel durch übliche Sprüh-trocknungsverfahren hergestellt worden und weisen meist einen Restwassergehalt von 0,1 bis kleiner 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, auf.

30 Vorteilhafterweise nimmt man die oben beschriebene Erzeugung der Ausgangsmasse und die sich anschließende Kristallisation in derselben Apparatur vor.

Durch die Kristallisation wird die Ausgangsmasse unter günstigen Bedingungen in kurzer Zeit in einen kristallinen Feststoff umgewandelt, der den gestellten Anforderungen hinsichtlich Hygrokopizität, Rieselfähigkeit und Lagerfähigkeit genügt. Es ist daher von Vorteil, die Kristallisation insbesondere in einem günstigen Temperaturbereich, unter Kristallisierungskeim-Zugabe und/oder unter mechanischer Beanspruchung vorzunehmen. Die Kristallisation der Ausgangsmasse erfolgt dann in wenigen Minuten.

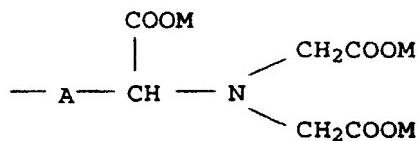
Man stellt die Temperatur bei der Kristallisation vorzugsweise auf Werte im Bereich von 10 bis 100°C, insbesondere von 20 bis 90°C, vor allem von 40 bis 80°C, ein.

40 Die Kristallisation wird vorteilhafterweise durch Zugabe von 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an in der Ausgangsmasse vorhandenen Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I, kristallinen Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I als Kristallisationskeime beschleunigt. Dabei sind oft schon die in der Kristallisationsapparatur vorhandenen Produktbeläge aus vorangegangenen Produktionschargen als Keime ausreichend.

Eine sich günstig auswirkende mechanische Beanspruchung kann insbesondere durch eine geeignete Misch-, 45 Rühr-, Knet- oder Extrusions-Apparatur bewirkt werden. Vorteilhaft ist der Einsatz eines Apparates, welcher zwangs-gereinigt wird, z.B. eines Discotherm-Reaktors ("DTB"), damit während des Kristallisationsprozesses keine Beläge auf-wachsen.

Die Kristallisation wird üblicherweise ohne Zugabe weiterer Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Insbesondere wird der Wassergehalt der Ausgangsmasse während der Kristallisation nicht mehr verändert.

50 Das erfindungsgemäß Verfahren ist vorzugsweise für solche Verbindungen I geeignet, bei denen R für C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder einen Rest der Formel



steht.

10 Besonders bevorzugt werden als Verbindung I α -Alanin-N,N-diessigsäure ($R=CH_3$) und ihre Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze eingesetzt.

Als derartige Salze eignen sich vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, insbesondere das Trinatrium-, Trikalium- und Triammoniumsalz sowie organische Triaminsalze mit einem tertiären Stickstoffatom.

15 Als den organischen Aminsalzen zugrundeliegende Basen kommen insbesondere tertiäre Amine, wie Trialkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkyl, wie Trimethyl- und Triethylamin, und Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkanolrest, bevorzugt Triethanolamin, Tri-n-propanolamin oder Triisopropanolamin, in Betracht.

20 Als Erdalkalimetallsalze werden insbesondere die Calcium- und Magnesiumsalze eingesetzt.

Neben Methyl kommen für den Rest R als geradkettige oder verzweigte Alk(en)ylreste vor allem C_2 - bis C_{17} -Alkyl und -Alkenyl, hierbei insbesondere geradkettige, von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren abgeleitete Reste, in Betracht. Beispiele für einzelne Reste R sind: Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 3-Heptyl (abgeleitet von 2-Ethylhexansäure), n-Octyl, iso-Octyl (abgeleitet von iso-Nonansäure), n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl (abgeleitet von iso-Tridecansäure), n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl und n-Heptadecenyl (abgeleitet von Ölsäure). Es können für R auch Gemische auftreten, insbesondere solche, die sich von natürlich vorkommenden Fettsäuren und von synthetisch erzeugten technischen Säuren, beispielsweise durch Oxosynthese, ableiten.

25 Als C_1 - bis C_{12} -Alkylen-Brücken A dienen vor allem Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_k-$, worin k eine Zahl von 2 bis 12, insbesondere von 2 bis 8 bezeichnet, d. h. 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decamethylen, Undecamethylen und Dodecamethylen. Hexamethylen, Octamethylen, 1,2-Ethylen und 1,4-Butylen werden hierbei besonders bevorzugt. Daneben können aber auch verzweigte C_1 - bis C_{12} -Alkylengruppen auftreten, z. B. $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH(C_2H_5)-$ oder $-CH_2CH(CH_3)-$.

30 Die C_1 - bis C_{30} -Alkyl- und C_2 - bis C_{30} -Alkenylgruppen können bis zu 5, insbesondere bis zu 3 zusätzliche Substituenten der genannten Art tragen und durch bis zu 5, insbesondere bis zu 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. Beispiele für solche substituierten Alk(en)ylgruppen sind $-CH_2OH$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-O-CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_2CH_2-OH$, $-CH_2-CHO$, $-CH_2-OPh$, $-CH_2-COOCH_3$ oder $-CH_2CH_2-COOCH_3$.

35 Als Alkoxylat-Gruppierungen kommen insbesondere solche in Betracht, bei denen m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 30, vor allem von 0 bis 15 stehen. A¹ und A² bedeuten von Butylenoxid und vor allem von Propylenoxid und von 40 Ethylenoxid abgeleitete Gruppen. Von besonderem Interesse sind reine Ethoxylate und reine Propoxylate, aber auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockstrukturen können auftreten.

40 Als fünf- oder sechsgliedrige ungesättigte oder gesättigte heterocyclische Ringe mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welche zusätzlich benzanelliert und durch die bezeichneten Reste substituiert sein können, kommen in Betracht:

45 Tetrahydrofuran, Furan, Tetrahydrothiophen, Thiophen, 2,5-Dimethylthiophen, Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyrrol, Isoxazol, Oxazol, Thiazol, Pyrazol, Imidazolin, Imidazol, 1,2,3-Triazolidin, 1,2,3- und 1,2,4-Triazol, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazol, Tetrahydropyran, Dihydropyran, 2H- und 4H-Pyran, Piperidin, 1,3- und 1,4-Dioxan, Morpholin, Pyrazan, Pyridin, α -, β - und γ -Picolin, α - und γ -Piperidon, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, 1,2,5-Oxathiazin, 1,3,5-, 1,2,3- und 1,2,4-Triazin, Benzofuran, Thionaphthen, Indolin, Indol, Isoindolin, Benzoxazol, Indazol, Benzimidazol, Chroman, Isochroman, 2H- und 4H-Chromen, Chinolin, Isochinolin, 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin und Benzo-1,2,3-triazin.

50 N-H-Gruppierungen in den genannten heterocyclischen Ringen sollten möglichst in derivatisierter Form, etwa als N-Alkyl-Gruppierung, vorliegen.

Bei Substitution an den Phenylkernen oder den heterocyclischen Ringen treten vorzugsweise zwei (gleiche oder 55 verschiedene) oder insbesondere ein einzelner Substituent auf.

Beispiele für gegebenenfalls substituierte Phenylalkylgruppen und heterocyclische Ringe tragende Alkylgruppen für R sind Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl, o-, m- oder p-Hydroxylbenzyl, o-, m- oder p-Carboxybenzyl, o-, m- oder p-Sulfonylbenzyl, o-, m- oder p-Methoxy oder -Ethoxycarbonylbenzyl, 2-Furylmethyl, N-Methylpiperi-

din-4-ylmethyl oder 2-, 3- oder 4-Pyridinylmethyl.

Bei Substitution an Phenylkernen und auch an heterocyclischen Ringen treten bevorzugt wasserlöslich machende Gruppen wie Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Sulfogruppen auf.

Als Beispiele für die genannten C₁- bis C₄-, C₁- bis C₁₂- und C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen sind auch die entsprechenden oben aufgeführten Reste für R zu verstehen.

Der erfindungsgemäß hergestellte kristalline Feststoff eignet sich in besonderem Maße als Komponente für feste Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen. Daher sind auch feste Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die den erfindungsgemäß hergestellten kristallinen Feststoff mit hinreichend geringer Hygroskopizität aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I als Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen in den hierfür üblichen Mengen neben anderen üblichen Bestandteilen solcher Formulierungen enthalten, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Zusammensetzungen und übliche Bestandteile derartiger fester Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen sind dem Fachmann bekannt und brauchen daher hier nicht näher erläutert zu werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Als Glycin-N,N-diessigsäure-Derivat I wurde jeweils α-Alanin-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz (Methylglycin-N,N-diessigsäure, "MGDA") mit einem Reinheitsgrad von ca. 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, eingesetzt. Wenn nichts anderes angegeben ist, bedeuten "%"-Angaben stets "Gew.-%".

Beispiel 1

650 g MGDA-Lösung (Wassergehalt 60,7 %) wurden bei 3 bar und 176°C auf 20 % Wassergehalt (bezogen auf die Gesamtmasse) in einem Labor-DTB (Inhalt 0,7 l) eingedampft. Die wasserhaltige Schmelze wurde auf 80°C abgekühlt und erstarrte nach der Zugabe von 20 g MGDA-Keimen nach 15 Minuten. Die Drehzahl der Welle betrug 20 U/min. Es wurden 250 g kristalliner Feststoff aus dem DTB ausgetragen, der unter den Testbedingungen (200 Stunden offene Lagerung bei 25°C und 76 % relative Luftfeuchte) noch rieselfähig und lagerstabil war.

Beispiel 2

325 g sprühgetrocknetes MGDA-Pulver (Wassergehalt 4,2 %) und 128 g MGDA-Lösung (Wassergehalt 60,7 %) wurden in einem Labor-DTB (Inhalt 0,7 l) vermischt und auf 60°C erhitzt. Die Drehzahl der Welle betrug 20 U/min. Die Mischung erstarrte innerhalb von 10 Minuten. Es wurden 450 g kristalliner Feststoff erhalten, der unter den Testbedingungen (200 Stunden offene Lagerung bei 25°C und 76 % relative Luftfeuchte) noch rieselfähig und lagerstabil war.

Beispiel 3

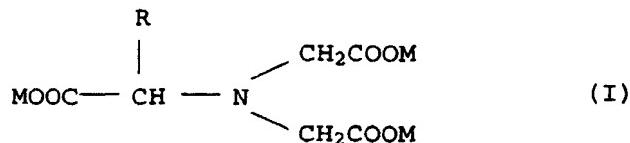
a) 14 kg sprühgetrocknetes MGDA-Pulver (Wassergehalt 4 %) und 5,5 kg MGDA-Lösung (Wassergehalt 60 %) wurden in einem gereinigten DTB (Inhalt 30 l) bei 8 U/min vermischt. Der Heizmantel des DTB wurde auf 60°C erwärmt. Die Mischung erstarrte ohne Keimzugabe innerhalb von 15 Minuten. Es wurden 13,6 kg kristalliner Feststoff entleert, der unter den Testbedingungen (200 Stunden offene Lagerung bei 25°C und 76 % relative Luftfeuchte) noch rieselfähig und lagerstabil war.
b) Der Versuch wurde viermal unter gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch wurden Pulver und Lösung im nicht gereinigten Apparat vermischt und erwärmt. Die Kristallisation setzte dann schon nach 5 bis 10 Minuten ein. Das Produkt hatte jeweils die gleichen Eigenschaften bzgl. Rieselfähigkeit und Lagerstabilität.

Vergleichsbeispiele A und B

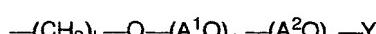
Zum Vergleich wurde MGDA nach üblichen Methoden sprühgetrocknet (A) und sprühgetrocknet, kompaktiert und mit 1 % Benzoesäure behandelt (B). Produkt A wies unter den Testbedingungen (offene Lagerung bei 25°C und 76 % relative Luftfeuchte) bereits nach 3 Stunden, Produkt B bereits nach 115 Stunden keine ausreichende Rieselfähigkeit und Lagerstabilität mehr auf.

Patentansprüche

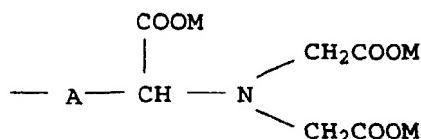
1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, welcher für eine Verarbeitung und Anwendung eine hinreichend geringe Hygroskopizität aufweist und im wesentlichen aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I



R für C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Formylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxylat-Gruppierungen der Formel



20 in der A¹ und A² unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Phenyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 4 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkyl, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Ring mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzanelliert sein kann, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne und heterocyclischen Ringe noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



35 steht, wobei A eine C₁- bis C₁₂-Alkylen-Brücke oder eine chemische Bindung bezeichnet, und
M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden
stöchiometrischen Mengen bedeutet.

40 besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wassergehalt der die Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I enthaltenden Ausgangsmasse auf einen Wert von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, einstellt und anschließend eine Kristallisation herbeiführt.

- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wassergehalt der Ausgangsmasse auf 18 bis 22 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, einstellt.

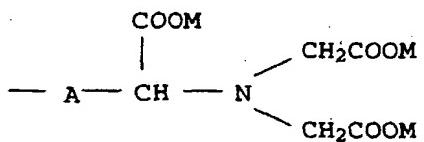
50 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Kristallisation verwendete Ausgangsmasse dadurch erzeugt, daß man eine entsprechende wäßrige Lösung der Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I durch Abdestillation von Wasser auf den erforderlichen Wassergehalt einstellt.

55 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Kristallisation verwendete Ausgangsmasse mit dem erforderlichen Wassergehalt durch Mischen einer entsprechenden wäßrigen Lösung der Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I mit entwässerten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I im geeigneten Verhältnis erzeugt.

55 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Kristallisation verwendete Ausgangsmasse mit dem erforderlichen Wassergehalt durch Mischen von entwässerten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I mit Wasser im geeigneten Verhältnis erzeugt.

EP 0 845 456 A2

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kristallisation in einem Temperaturbereich von 10 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C, vornimmt.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kristallisation durch Zugabe von 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an in der Ausgangsmasse vorhandenen Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I, kristallinen Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I als Kristallisatonskeime beschleunigt.
- 10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kristallisation unter mechanischer Beanspruchung in einer geeigneten Misch-, Rühr-, Knet- oder Extrusions-Apparatur vornimmt.
- 15 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes mit hinreichend geringer Hygroskopizität aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I, bei denen R für C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder einen Rest der Formel



steht.

- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes mit hinreichend geringer Hygroskopizität aus α-Alanin-N,N-diessigsäure oder ihren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Aminsalzen.
- 30 11. Feste Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, enthalten den gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 hergestellten kristallinen Feststoff mit hinreichend geringer Hygroskopizität aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I als Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen in den hierfür üblichen Mengen neben anderen üblichen Bestandteilen solcher Formulierungen.

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 845 456 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

**(88) Veröffentlichungstag A3:
10.06.1998 Patentblatt 1998/24**

(51) Int. Cl.⁶: C07C 227/42

(43) Veröffentlichungstag A2:
03.06.1998 Patentblatt 1998/23

(21) Anmeldenummer: 97119147.3

(22) Anmeldetag: 03.11.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.11.1996 DE 19649681

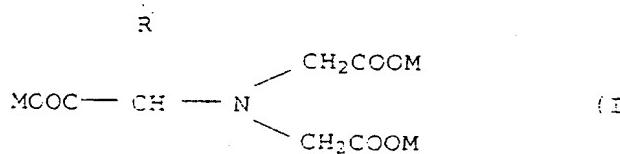
(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Schönherr, Michael, Dr.**
67227 Frankenthal (DE)
 - **Rauls, Matthias, Dr.**
67117 Limburgerhof (DE)
 - **Ascherl, Hermann**
67246 Dirmstein (DE)
 - **Letzelter, Thomas**
76855 Annweiler (DE)
 - **Baumann, Dieter**
67227 Frankenthal (DE)
 - **Potthoff-Karl, Birgit, Dr.**
67061 Ludwigshafen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes aus Glycin-N,N-dilessigsäure-Derivaten mit hinreichend geringer Hygrokopizität

(57) Herstellung eines kristallinen Feststoffes, welcher für eine Verarbeitung und Anwendung eine hinreichend geringe Hygroskopizität aufweist und im wesentlichen aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten der allgemeinen Formel (I):



in der

R die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen hat, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

besteht, indem man den Wassergehalt der die Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate enthaltenden Ausgangsmasse auf einen Wert von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, einstellt und anschließend eine Kristallisation herbeiführt.

REST AVAILABLE COPY

EP 0 845 456 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 9147

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betragt Anspruch							
X	US 3 956 379 A (BEAVER PHILLIP R) * das ganze Dokument *---	1-10	C07C227/42						
D,X	WO 94 29421 A (BASF AG ;SCHNEIDER JUERGEN (DE); POITHOFF KARL BIRGIT (DE); KUD AL) * Beispiele 8-12 *---	11							
A	---	1-10							
A	GB 2 024 203 A (GRACE W R & CO) -----	1-11							
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)						
			C07C						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>MÜNCHEN</td> <td>3. Februar 1998</td> <td>Janus, S</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	MÜNCHEN	3. Februar 1998	Janus, S
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
MÜNCHEN	3. Februar 1998	Janus, S							